

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-329975

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/12

H01M 2/02

H01M 2/16

H01M 4/74

(21)Application number : 07-139086 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

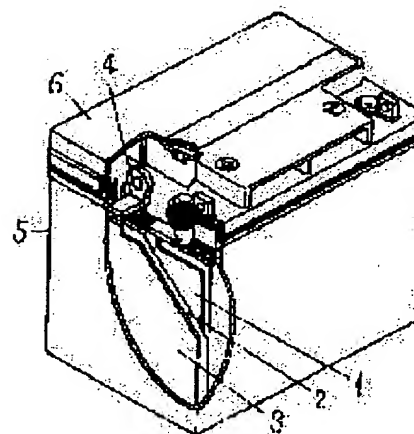
(22)Date of filing : 06.06.1995 (72)Inventor : SAKATA YASUHEI
OKADA HIDEKI

(54) SEALED LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the trickle lifetime at the time of discharging at a high factor by using an expand plate grid, and using polypropylene resin battery jar at a low moisture permeability so as to lower the reduction of the electrolyte during the use of a battery.

CONSTITUTION: An expand plate grid is used for a positive plate 1, and this positive plate 1 is sandwiched by separators 2 made of a glass mat, which is mainly composed of glass fiber and of which density is set at 0.14-0.25g/cm³. Volume ratio of the quantity of the negative electrode active material in relation to the quantity of the positive electrode active material is set at 0.7-0.95, and the bounce of the separator 2 in a dry battery is set at 20-60kg/dm³, and they are housed in a polypropylene resin battery jar. Quantity of the electrolyte after the formation is set at 85-98% in relation to the theoretical porosity of the separator 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-329975

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/12			H 0 1 M 10/12	K
2/02			2/02	B
2/16			2/16	F
4/74			4/74	B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-139086

(22)出願日 平成7年(1995)6月6日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 坂田 安平

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岡田 秀輝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

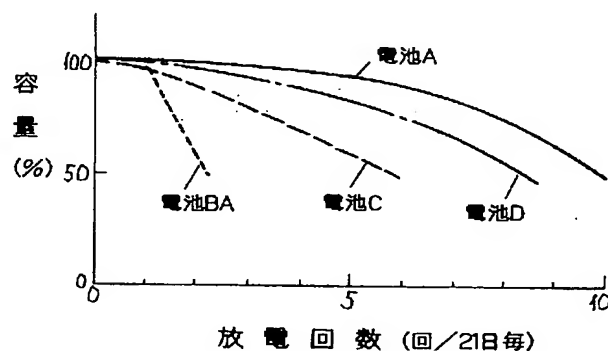
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池

(57)【要約】

【目的】 エクスパンド極板格子を用いるとともに水蒸気透過性の低いポリプロピレン樹脂電槽を採用して使用中の電解液の減少を小さくして、高率放電でのトリクル寿命を向上させる。

【構成】 正極板にエクスパンド極板格子を用い、これをガラス繊維を主体としてその密度を0.14~0.25 g/cm³としたガラスマットからなるセパレータで挟んで極板群を構成し、正極活物質量に対し負極活物質量の容量比率を0.7~0.95、乾式でのセパレータの反発力を20~60 kg/dm³としてポリプロピレン樹脂製電槽に収容し、化成後の電解液量をセパレータの理論空隙率に対しその85~98%存在させた。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】正、負極板にそれぞれにエキスパンド格子を用い、正極活物質に対して負極活物質の理論容量比を 0.7～0.95 とし、正極格子の Sn 含有量は 1.0～2.0 重量%であり、正、負極板のいずれか一方をガラス繊維マットからなるセパレータに挟んで極板群を構成し、これを平均肉厚が 2mm 以上でタルクを添加したポリプロピレン樹脂製電槽に收容して乾燥状態でのセパレータの反発力が 20～60 kg/dm²、化成後の電解液はセパレータの理論空隙率に対してその 85～98% 存在することを特徴とした密閉型鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉛蓄電池の、特に高率放電でのトリクル寿命の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在密閉型鉛蓄電池は、UPS 等の非常用電源のバックアップ用に広く使用されている。近年、特に電力事情が良化され、バックアップ時間を短くし、しかも都市のビル等で使用されるためスペース効率を高く、しかもハイレート性能を改善した電池の要望が強い。さらに設置場所が室外となり環境温度が高くなる傾向にある。電池の設計においては ABS 樹脂を電槽部品に採用した場合が一般的である。また、現在高率放電性能の向上改善要望のために、鋳造格子を採用した極板では薄形化が難しく、寸法を大きくする方法を採用している。

【0003】ABS 樹脂を電槽材料に採用すると、使用中電槽の樹脂壁を透過し電解液中の水分の減少で電解液体積の減少を起こし、セパレータ中の電解液体積の減少のためセパレータの収縮による反撥力の低下が起こって放電中の硫酸の拡散を阻害し、特に高率放電での寿命の低下が課題となってきた。

【0004】その解決のため ABS 製電槽の場合、その肉圧を厚くする方法を採用しているが、コストアップの要因になっている。また電解液の拡散をよくしてトリクル寿命を改善するためセパレータの圧縮率を高く設計し、電解液体積が減少した場合でも反撥力のある圧力に保つようにしているが、圧力が高い場合、特に温度の高い環境では、電槽の変形や使用中電槽の変形による圧力の低下による寿命低下など改善が不十分で、また反撥力の高いセパレータをもった極板群を電槽に挿入するのが難しく、製造上でも課題がでてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】高率放電性能を改善するために、鋳造格子を採用した極板では薄形化が難しく、寸法を大きくする方法を採用している。エキスパンド極板の場合、極板を薄形にし反応面積を大きくすることによって極板枚数を増し活物質の利用効率を上げることができるが、活物質量を増量することなしに、また極板

の寸法を大きくすることなしに高率放電性能を改善する方法は難しい。

【0006】また、トリクル寿命の劣化は、電解液量の減少によりセパレータと極板の接触と電解液の移動の低下による場合、あるいは正極格子の腐食による場合のいずれか早い方で決まる。

【0007】ABS 樹脂を採用すると、正極板格子の寿命に至る以前に電槽の樹脂壁を透過して電解液中の水分の減少による電解液体積の減少を起こし、セパレータ中の電解液体積の減少のためセパレータの収縮による反撥力の低下が起こって放電中の硫酸の拡散を阻害し、特に高率放電での寿命の低下を招いていた。

【0008】一方電解液中の水分の減少を抑えると、正極格子の腐食によってトリクル寿命が決まり、トリクル電流が大きくと寿命が低下する。電解液量が少なくなるとトリクル電流が大きくなり正極板の格子の腐食を促進する。また負極活物質質量が多くなるとやはりトリクル電流を大きくし、また電解液量が多いと使用中負極がぬれてガス吸収の働きが低下し、水の分解を起こすとともにトリクル電流の増加をきたす。

【0009】従って電解液量、正極活物質質量に対する負極活物質質量の適正な量の規制が必要である。また、電解液中の水分の減少を抑えると、電池は正極格子の寿命に律則されるので、さらに寿命を向上させることが要望されていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの課題を解決するものであり、正、負極板にエキスパンド格子極板を用い、ポリプロピレン樹脂を電槽に採用することで電池使用中に電解液中の水分の減少を抑えることによってトリクル寿命を改善し、さらにポリプロピレン樹脂にタルクを適量添加することによって、電槽の剛性を高め、使用中のセパレータの反撥力に起因した電槽の変形を抑制するとともに極板群中のセパレータの反発力の低下を抑え、しかも正極格子の腐食による寿命劣化を防止するために適正な正、負極活物質比率にし、正極格子には Sn を添加することで耐食性の向上をはかったものである。

【0011】高率放電特性の向上は、エキスパンド極板を採用する方法で、極板を薄くすることによって使用極板枚数を多くできるため反応面積を広くでき、活物質の利用効率を上げる方法で達成できる。

【0012】さらに電解液の減少は、水蒸気の透過性の低いポリプロピレン樹脂を主体とし、これにタルクを添加した電槽であれば、電槽壁を通じての水蒸気の透過をさらに抑制し、電解液量の減少によるセパレータの反撥力の低下を抑えらる。

【0013】また電池使用中にセパレータ中の電解液量を、負極板がガス吸収できる適正な範囲とし、使用中の水分分解による電解液量の減少を抑えるとともに、負極活

物質量を正極に対して適正な比率にしてトリクル電流を低く抑えてトリクル寿命の向上と寿命のバラツキを一定にすることができる。

【0014】また極板が薄くなり極板枚数が増えると製造時の極板とセパレータも薄くなり、バラツキも大きくなって液量の少しの減少でも寿命バラツキがさらに大きくなる。

【0015】一方、電解液中の水分の減少を抑えると正極格子でトリクル寿命が決まり、また薄くなると格子骨の断面積が小さくなり、格子の腐食で寿命がさらに短くなるため、その改善として格子合金中のSnの含有量を増量し、エキスパンド格子のトリクル電流による腐食を抑え、トリクル寿命の向上をはかった。

【0016】

【作用】高率放電特性向上は極板を薄くすることによって反応面積が大きくなり、活物質の利用率を上げることで達成でき、また極間距離を短くでき電解液の抵抗が下げられる。トリクル寿命は極板が寿命になるまでは、セパレータと極板の接触および電解液の拡散に律則される。また極板の寿命はトリクル電流の大きさと格子の耐食性で決定される。

【0017】セパレータの性質のうち反発力は、乾いた状態から電解液の添加量を増してゆくと低下するが、電解液をセパレータに飽和まで含浸させてから液量を減少させてゆくと、反発力が急激に低下し電解液の添加量を増していった場合の反発力より、さらに低くなり元の反発力に復元出来ない。これはガラス繊維を使用したマットの反発力がガラス繊維の絡んだ交点の接触抵抗で、圧縮時もガラス繊維の曲がりによる反発力を発生させている。ところが電解液体積が減少してゆくと毛細管現象による収縮により交点のずれが起り、反発力の急激な低下をきたし復元ができず、電解液の拡散を阻害する。

【0018】このように使用中にセパレータ中の電解液をできるだけ減少させないようにするためABS樹脂に比べて約1/20と水蒸気透過性が低いポリプロピレン樹脂を電槽材料に採用し、電解液の減少をさらに少なくして電解液の減少による寿命劣化要因をなくした。

【0019】またセパレータ中の電解液量が低くなると負極の表面が乾いた状態になり、ガス吸収が大きくなり、トリクル電流も大きくする。負極活物質量が正極活物質に対して多くなった場合でも負極のガス吸収力が正極に対して相対的に大きくなりトリクル電流を大きくする。

【0020】また正極格子の耐食性を向上させるため、Snを添加量するとSnが少ない場合結晶が細くなり腐食しやすくなり、また添加量を増していった場合結晶が大きくなり結晶粒界にSnの量が多く、粒界腐食が進行しやすくなるとともに合金が硬くなりエキスパンド加工も難しくなるので、Snの添加量を適正にした。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参考にしながら説明する。

【0022】まず、電池サイズ12V24Ahを例にとって説明する。正、負極にエキスパンド極板を使用し、タルクを10重量%添加したポリプロピレン樹脂製電槽の電池とエキスパンド極板および鋳造格子の極板を使用しABS樹脂製電槽を用いた電池のトリクル寿命の比較を行った。

【0023】正極板としては1.7mm厚さのエキスパンド極板1を1.0mm厚さのセパレータ2でU字状に挟み、1.3mm厚さの負極板3を重ねる構成で、正極板4枚と負極板5枚を図1のように組合せ、耳部とセル間接続体4を溶接し、平均肉厚3mmの前記のポリプロピレン樹脂製電槽5に挿入した。接続体4は抵抗溶接によりセル間接合を行い、蓋6を電槽に熱溶着で一体化した。その時の正極格子のSnの含有量は1.5重量%、乾式での密度0.16g/cm³のセパレータの反発力は40kg/dm²とした。この電池に電解液を注液し、残余の存在液量が290g/セルで比重1.31になるように電槽化成を行って電池Aとした。

【0024】一方、電池Aの正極板をセパレータで挟んで負極板と組み合わせた同様な極板群に接続体を溶接し、平均肉厚3mmのABS樹脂製電槽に挿入し、蓋にエポキシ接着剤を充填し、電槽に嵌合してエポキシ樹脂を加熱硬化させた。その時のセパレータ反発力を40kg/dm²とした。この電池に電解液を注液し電池Aと同様に電槽化成を行って電池Bとした。

【0025】また従来の構成の電池で極板寸法を高さ方向に10%高くし、厚さ2.8mmの鋳造格子の正極板を、1.92mm厚さのセパレータで挟み、正極板3枚、負極板4枚を用いて電池Bと同様に組立て、この電池に電解液を注液し電槽化成を行って電池Cとした。

【0026】さらに電池Cのセパレータ反発力を乾式で120kg/dm²とした電池を電池Dとした。

【0027】これら電池A、電池B、電池Cと電池Dを60℃、相対湿度10%で13.8Vでトリクル充電を行い、3週間ごとに72Aで容量検査を行った結果を図2に示す。(以降の図についても図2と同じ試験条件で行った。)図2に示したように電池Aが電池B、C、Dより良好であった。電池Aの寿命は格子の腐食が寿命要因であった。

【0028】図2の寿命試験での電解液の減少を図3に示す。電池Aは正極格子の腐食によって寿命に至った。電池B、C、Dは電解液の減少によって寿命になっていた。図3からわかるように電池Aが平均電槽肉厚が3mmで26g/個の電解液の減液で、一方電池Bの寿命が50%になる時の減液量は39g/個である。ポリプロピレン樹脂の厚さの限界値は電池Bの減液まで可能で電池Aの放電回数10回まで可能とすると、平均電槽肉厚が2mmまで可能となる。ポリプロピレン樹脂は2mm

以上の厚みがあればよい。上限については設計によって決めればよい。

【0029】また、電池CとDの比較で電池Dの方が寿命が長かった。電池Dはセパレータの反発力を高くしたため内部抵抗が低く電解液の拡散が電池Cに比べて良好になることがわかる。

【0030】トリクル寿命の要因は電解液量の減少による寿命と正極格子の腐食による寿命との競争で寿命の早い方で決まる。ABS樹脂の場合は格子が腐食して寿命になる前に電解液の減少の方が寿命律則であった。

【0031】そこで次に電池Aでセパレータの反発力を変えた場合のトリクル寿命の結果を図4に示す。セパレータの反発力が 20 kg/dm^2 以下になると、極板とセパレータの接触が保てず内部抵抗の上昇につながり放電性能の急激な低下につながったが、反発力をあげても寿命は長くならなかった。極板等のバラツキを考慮して 60 kg/dm^2 まで反発力が必要である。反発力を高くすると電槽の変形が大きく寿命のバラツキの原因になる。セパレータの密度は $0.14 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ が適当である。

【0032】次に残液量以外は電池Aと同じ電池構成で電解液残液量を変えた場合のトリクル寿命の結果を図5に示す。残液量は85%以下になると急激に寿命低下が起こった。また残液量が98%以上になるとつれて液の減少が大きく、トリクル電流が大きくなって正極格子の腐食がだんだん大きくなり急激な寿命低下を起こしている。

【0033】正、負極活物質量以外電池Aと同じで、正極活物質量と負極活物質量の比率を変えた場合のトリクル寿命結果を図6に示す。寿命は比率が0.7以下になると急激な低下が起こる。容量低下は負極活物質性能の低下により起こした。比率が0.95以上になると負極活物質量が多くなるためトリクル電流が大きくなり、正極格子の腐食が大きくなったためである。

【0034】正極格子の寿命改善の試験として、電池Aの正極格子のCaの含有量を0.07%一定とし、Snの含有量を変えた時のトリクル寿命試験の結果を図7に示す。Sn含有量が1.0%以下でも2.0%以上でも正極格子の腐食が大きくなり、急激な寿命低下が起こる。

【0035】

【発明の効果】本発明は正、負極板にエクスパンド極板を用い高率放電性能を低コストで向上させ、また水蒸気透過性の低いポリプロピレン樹脂を電槽材料に用い、こ

れにタルクを添加することによって、タルクが骨材となり剛性を増し、水蒸気透過性も低くなりさらに寿命向上にできる。また極板群のセパレータの反発力を低く抑えることによって電池の製造も容易であり、しかも正極格子の腐食による寿命を向上させるために正、負極活物質量の比率、正極格子にSnを添加することで耐食性の向上をはかりトリクル寿命を改善するものである。

【0036】本発明は生産性の高いエクスパンド極板を採用でき、しかも活物質の増量なしで活物質の利用率を上げることができ、高率放電特性の改善ができる。

【0037】また水蒸気の透過性の低いポリプロピレン樹脂を採用することで、使用中に電解液中の水分の減少を抑えることによってトリクル寿命を改善し、セパレータの反発力を低く設定でき生産での電槽入れを容易にし、電池の組み立てが容易になり、また生産時の電槽の変形や使用中の電槽の変形による圧力変化も小さくでき、トリクル寿命を一定にできる。

【0038】さらにポリプロピレン樹脂を採用することで樹脂の肉厚を薄くでき、使用中の電解液体積の減少を抑え、セパレータの反発力の低下を抑え、トリクル寿命の低下も抑えて寿命バラツキの低減とコストの低減がはかれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の部分断面図

【図2】本発明の電池と比較電池のトリクル寿命試験結果を示す図

【図3】同トリクル寿命試験結果での減液による重量減を示す図

【図4】セパレータの圧縮比を変えた場合のトリクル寿命試験結果を示す図

【図5】同セパレータの残存液量を変えた場合のトリクル寿命試験結果を示す図

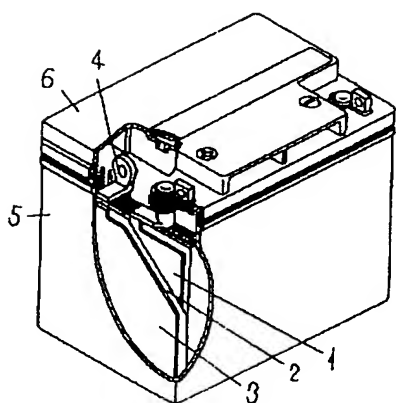
【図6】正極量と負極量の容量比率とトリクル寿命試験結果との関係図

【図7】正極格子中のSnの量を変えた場合のトリクル寿命試験結果を示す図

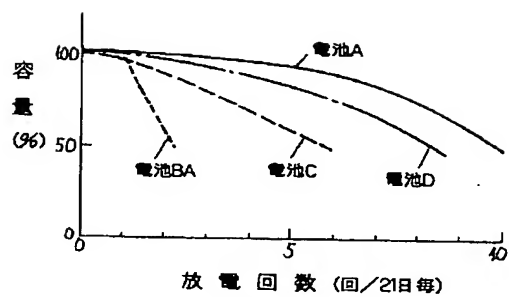
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 セパレータ
- 3 負極板
- 4 セル間接続体
- 5 電槽
- 6 蓋

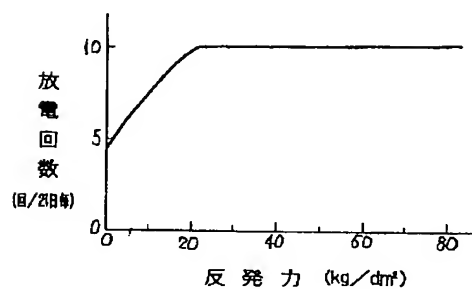
【図1】



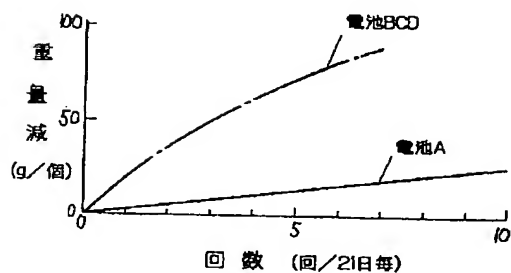
【図2】



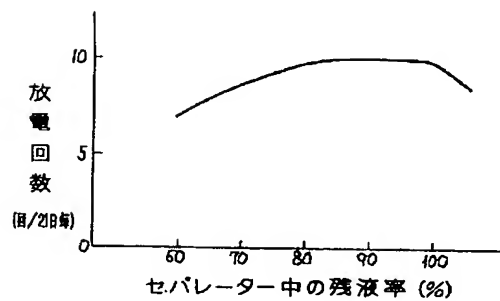
【図4】



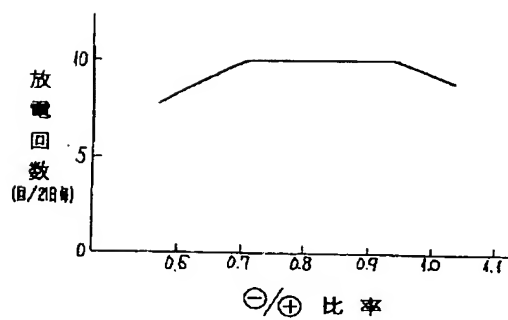
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

